

⑫ 公表特許公報(A)

平1-503788

⑬ 公表 平成1年(1989)12月21日

⑭ Int. Cl.⁴
C 08 F 10/02
4/62識別記号
MFG庁内整理番号
8319-4J審査請求 未請求
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 17 頁)

⑮ 発明の名称 エチレンの高圧、高温重合

⑯ 特 願 昭62-503646

⑰ 出 願 昭62(1987)6月10日

⑱ 翻訳文提出日 平1(1989)3月17日

⑲ 国際出願 PCT/US87/01353

⑳ 国際公開番号 WO88/02009

㉑ 国際公開日 昭63(1988)3月24日

優先権主張 ㉒ 1986年9月19日 ㉓ 米国(US) ㉔ 909,752

㉕ 発 明 者 ウェルボーン、ハウアド・カー アメリカ合衆国77019テキサス州ヒューストン、パーモント・アベ
チス・ジュニア ニュー 1952㉖ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イ
ツ・インク ースト・リンデン・アベニュー 1900

㉗ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外3名

㉘ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特
許), GB(広域特許), HU, IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域
特許), SU

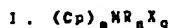
最終頁に続く

特許(内容に変更なし)

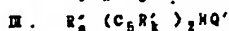
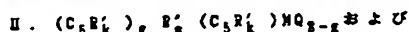
請求の範囲

1. エチレンを単独でまたは他のオレフィンと組み合せて重合させる方法であって、エチレンを単独でまたは他のオレフィンと組み合わせて 120℃より高い温度および約 500バール以上の圧力で、シクロペンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含み、アルモキサン中のアルミニウムのメタロセン中の金金属に対する比が1000:1乃至0.5:1の範囲内である触媒と接触させることを含む方法。
2. 比が100:1乃至1:1の範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 比が50:1乃至1:1の範囲内にある請求の範囲第2項に記載の方法。
4. 当該圧力が約 500バールより大であり温度が 150℃乃至 300℃の範囲内である請求の範囲第1項に記載の方法。
5. 当該圧力が約 500バール乃至約 8500バールの範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。
6. 当該圧力が 550乃至約 8500バールの範囲内にある請求の範囲第5項に記載の方法。
7. 温度が 180℃乃至 280℃の範囲内にある請求の範囲第4項に記載の方法。
8. 当該遷移金属が元素の周期表のIVおよびV族から成る金属の群から選ばれる請求の範囲第1項に記載の方法。
9. 当該シクロペンタジエニル-遷移金属化合物が次の

一般式の1つで表わされる請求の範囲第1項に記載の方法:



式中Cpはシクロペンタジエニル環であり、Mは4bまたは5b族の遷移金属であり、Rはヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって1乃至20の炭素原子を持ち、Xはハロゲンであり、そしてmは1乃至3の整数、nは0乃至3の整数であり、qは0乃至3の整数であり;



式中 $(C_5R'_1)$ はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであって、各R'は同じか異なるものであって、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1乃至20の炭素原子を含むヒドロカービルラジカル、ケイ素含有ヒドロカービルラジカル、または2つの炭素原子が互に結合して C_4-C_8 環を形成するヒドロカービルラジカルであり、R'は C_1-C_4 アルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、あるいはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって2つの $(C_5R'_1)$ 環を挟持しているものであり、Qはアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキルラジカルのような1-20の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1-20の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカルまたはハロゲンでありか

つ同じか互に異なっていてよく、 Q' は1乃至約20の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、 s は0または1であり、 g は0、1または2であり、 g が0のとき s は0であり、 k は s が1のとき4であり、そして s が0のとき k は5であって、 M は既に定義したとおりである。10. 当該アルモキサンがつぎの式の1つで表わされる。請求の範囲第9項に記載の方法：

I. $(R-Al-O)_n$ および

II. $R(R-Al-O)_n AlR_2$

式中 R は例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、およびペンチルのような $C_1 - C_5$ のアルキル基であり、そして n は2乃至20の整数である。

11. 当該遷移金属がチタンおよびジルコニウムから成る金属の群から選ばれる請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 当該遷移金属がジルコニウムである請求の範囲第11項に記載の方法。

13. 当該シクロペンタジエニル化合物が式1によって表わされ、そして m が2、 n は0であり、そして q が2である請求の範囲第9項に記載の方法。

14. X が塩素である請求の範囲第13項に記載の方法。

15. R がメチルでありそして n が4より大であるか4にひとしい請求の範囲第10項に記載の方法。

16. シクロペンタジエニル-遷移金属化合物が、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビ

ス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(n -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドまたはそれらの混合物の1から選ばれる請求の範囲第9項に記載の方法。

17. n が4であるかそれより大である請求の範囲第10項に記載の方法。

特許(内容に変更なし)

明 細 書

エチレンの高圧、高温重合

本発明は1988年9月18日受理の出願 909,752の1部継続である。本発明はオレフィン重合方法の改良に関する。さらに詳細に述べると本発明は高温および高圧においてエチレンを単独または α -オレフィンおよびジオレフィンのような他のモノマーと組み合わせる重合させる方法に関する。

従来技術の説明

従来、オレフィンの重合用均一触媒系としてビス(シクロペンタジエニル)チタニウムまたはジルコニウムジアルキルのようなある種のメタロセンをアルキルアルミニウム/水助触媒と組み合わせる用いることが提案されてきた。例えば：ドイツ特許出願第2,808,888号はビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアルキル、トリアルキルアルミニウムおよび水から成る触媒系をエチレンの重合に用いることを開示している；ドイツ特許出願第2,808,938号は一般式(シクロペンタジエニル) $_2ZrY_{4-n}$ のジルコニウムメタロセンとトリアルキルアルミニウム助触媒および水から成るエチレン重合触媒系であって、式中 n は1乃至4の整数、 Y は $R_1CH_2AlR_2$ 、 $CH_2CH_2AlR_2$ および $CH_2CH(AlR_2)_2$ を表わし式中 R はアルキルまたは金属アルキルを表わすものを開示している；欧州特許出願第0035242号は(1)式(シクロペンタジエニル) $_2M(Y)_4-n$ のシクロペンタジ

エニル化合物および(2)アルモキサンから成るハロゲンを含まないチーグラ-触媒系の存在のもとにおいてエチレンのポリマーおよびアタクチックプロピレンポリマーを製造する方法を開示しており、式中 n は1乃至4の整数であり、 M は遷移金属、特にジルコニウムであり、そして Y は水素か $C_1 - C_5$ のアルキルまたは金属アルキル基またはラジカルであってつぎの一般式 CH_3AlR_2 、 $CH_2CH_2AlR_2$ 、および $CH_2CH(AlR_2)_2$ を持ち式中 R は $C_1 - C_5$ のアルキルまたは金属アルキル基を表わす；また米国特許第4,584,847号は式(Cp) $MHR^1R^2R^3$ で表わされるシクロペンタジエニル化合物、およびトリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムモノハリドを水と反応させて製造されるアルモキサンならびに充填材とを含む触媒の存在のもとにエチレンを単独または少量の他の α -オレフィンと組み合わせる重合させる低圧法を開示しており、式中(Cp)はシクロペンタジエニル基を表わし、 M はチタン、バナジウム、ジルコニウム、またはハフニウムを表わし、そして R^1 、 R^2 、 R^3 は各々1乃至6の炭素原子を持つアルキル基、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子または水素原子である。上記の特許はいずれも、均一触媒系を用いる重合方法は水素に敏感であり、したがってポリマーの分子量を制御する手段となることも開示している。

従来技術においてよく知られているように、シクロペ

シクロペンタジエン化合物およびアルモキサンを含む触媒系はより従来のチーグラ-型触媒系に比較すると、いくつもの著しい利点を持つ。以後このシクロペンタジエン化合物をメタロセンまたはメタロセン触媒成分と呼ぶことが多い。例えばシクロペンタジエン-遷移金属/アルモキサン触媒系、特にシクロペンタジエン化合物が1以上のハロゲン原子を含有するものは α -オレフィン特にエチレンの重合において極めて高い活性を示した。さらに、これらの触媒系は比較的高い収率で比較的小さい分子重量分布を持つポリマーを製造する。しかし利点に付随して、これらの触媒系に対して試みられたどのような重合条件においても、ポリマー生成物の分子重量が同じ条件においてより従来のチーグラ-型触媒を用いて造られるポリマー生成物の分子重量より一般的に小であるという事実がある。さらに、シクロペンタジエン-遷移金属化合物とアルモキサン化合物から成る触媒系を用い、その触媒を使うためにこれまでに試みられた諸条件において比較的高分子量のポリマーが製造することができる一方で、より高温で行なわれる重合が、一般的なプラスチックの用途に有用な望ましい高分子量の生成物ではなくてワックスおよびオリゴマーのような低分子量の生成をもたらす。ドイツ特許出願第 2,608,938号および第 2,608,868号、欧州公開特許出願第 85242号、およびH. シン(Sinn)とW. カミンスキー(Kaminsky)によるアドバンシーズインオルガノメタリックケミストリ、

シプレックス/メチル アルミノキサン カタリストシステムズ(Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis, II Ethylene Polymerization by IVB Transition Metal Complexes / Methyl Aluminosilane Catalyst Systems)。アルモキサンのこのような過剰は樹脂の劣悪な品質と、ポリマー生成物の脱灰にともなう高いコストをもたらす。さらに、アルモキサンが高価であるため重合のコストが過大になる。エルドルケミー(Erdolchemie)のドイツ特許公開第 3,150,270号は高圧力と高温下において高分子量のポリマー生成物が得られることを実証している。しかし実証された方法は従来の技術で提案されているようにメタロセンに対するアルモキサンの高い比を用いており、そして80乃至250gポリマー/g触媒の範囲の生産性が得られている。

そこで、シクロペンタジエン-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系によって現在までに達成されている多くの利点を保持するとともに高分子量のポリマー生成物の効率的なそして経済的に魅力的な製造、すなわち高い生産性(1000gポリマー/g触媒またはそれ以上)における製造、を可能にする改良された重合方法に対するニーズは明白である。

発明の要旨

本発明の方法によって、従来技術による方法の欠点を除くか、少なくとも大幅に減少させながら前述の高分子量のポリマーが得られ、一方このことによって α -オレ

(Advances in Organometallic Chemistry.) 18,99(1980)におけるチーグラ-ナッタカタリシス(Ziegler-Natta Catalysis)、J. ハーウィグ(Hervig)とW. カミンスキー(Kaminsky)によるポリマーブレチン(Polymer Bulletin)、9,484(1983)におけるハロゲンフリー ソルブル チーグラ- カタリシス ウィズ メチルアルモキサン アズ カタリスト、(Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysis with Methylaluminum as Catalyst.)などはいずれもポリマー生成物の分子量は、本特許出願の例に記述されているような高い反応温度において、ワックスおよびオリゴマーの水準にまで減少することを示している。

シクロペンタジエン-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系に関する従来技術の教示に関連する特に大きな問題点は、有用な触媒の生産性を得るためにはメタロセンに対するアルモキサンの比が非常に高くなければならないということである。従来の技術は2500:1およびそれ以上の比を有効であるとして例証しており、そして触媒の生産性の増加はアルモキサン-メタロセン比を増すことによって達成されることを明らかに教示している。例えば、つぎを参照されたい: E. ギアンネッティ(Giannetti)らによるJ. J. ポリ. (Poly.)サイ. (Sci.)23, 2117-2183(1985)のホモジエネアスチーグラ-ナッタ カタリシス、1)エチレン ポリメリゼーション バイ IVB トランジション メタル コ

フィンを単独で、または他の共重合モノマーと組み合わせさせて重合させる改良された方法が提供されるということが現在判明しているということは驚くべきことである。したがって、 α -オレフィンを単独または他の共重合モノマーと組み合わせさせて重合および共重合させるための改良された方法を提供することが本発明の目的である。比較的高分子量のポリマー生成物が製造できるような改良された方法を提供することは本発明のもう1つの目的である。シクロペンタジエン-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒系の使用に通常関連する利点が保持されているような方法を提供するのもまた本発明のもう1つの目的である。上述のおよびその他の目的と利点が実施例を含めてこれから述べる説明によって明らかになるであろう。

本発明によれば、前述のおよびその他の目的と利点はシクロペンタジエン-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系の存在のもとに、高い温度と圧力においてエチレンを単独または他のモノマーと組み合わせさせて重合させることによって達成され、そして他のモノマーとは8-10の炭素原子を持つ α -オレフィン、すなわちブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1、およびノルボルネンおよび4-10の炭素原子を持つ β -オレフィン、すなわち1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、エチリ

ジエンノルボルネンおよびノルボナジエンのようなものである。後程もっと十分に説明するが、本発明の方法において重要なことは重合温度が約 120°C より高いが当該生成物の分解温度以下であることおよび重合圧力が約 500 バール (kg/cm²) より大であることである。ある与えられた操作条件において製造されるポリマー生成物の分子量が所望値より高い状況においては、水素の使用のような分子量の制御のための業界で知られている手法はいずれも本発明の方法において用いることができる。

発明の詳細な説明

上述のとおり、本発明は、シクロペンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒の存在のもとに高い温度と圧力においてエチレンを単独で、または α -オレフィンおよびジ-オレフィンのような他のモノマーと組み合わせる重合させる改良された方法に関する。また上述のとおり、重合はポリマー生成物の融点より高いが当該ポリマー生成物の分解温度より低い温度でそして約 500 バールにひとしいかより高い圧力において行なわれる。

本発明の方法において、エチレンは単独でまたは3またはそれ以上の炭素原子を持つ α -オレフィンまたは4またはそれ以上の炭素原子を持つジ-オレフィンと、1以上のメタロセンおよびアルモキサンを含む触媒系の存在のもとで重合される。本発明によればオレフィン共重合体、特にエチレンと3-18の炭素原子を持つ高級 α -オ

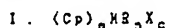
レフィンとの共重合体およびエチレンと4乃至18の炭素原子を持つジ-オレフィンとの共重合体もまた製造できる。以下に示すように、共重合モノマーの含有率はメタロセン触媒成分の選択及び各種のモノマーの分圧を制御することによって調節できる。

反応生成物の製造に用いられるメタロセンは有機金属の配位化合物であり、それは元素の周期表 [53 スニディション オブ ハンドブック オブ ケミストリー アンド フィジクス、(56th Edition of Handbook of Chemistry and Physics.) CRC プレス (CRC Press) [1975]] の4b族または5b族金属のシクロペンタジエニル誘導体であってモノ、ジおよびトリシクロペンタジエニルおよびそれらの遷移金属誘導体を含む。チタン、ジルコニウム、ハフニウム、およびバナジウムのような4b族および5b族の金属のメタロセンが特に望ましい。メタロセンとともに反応生成物を形成するのに用いられるアルモキサンはそれ自体トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物である。

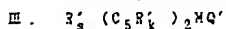
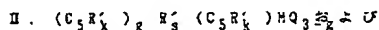
一般的に、本発明の方法は触媒を形成するのに1以上のメタロセン化合物を用いる。上述のとおり、メタロセンはシクロペンタジエンの金属誘導体である。本発明に基づいて通常用いられるメタロセンは1以上のシクロペンタジエニル環を含有する。金属は4bおよび/または5b族の金属、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、およびバナジウム、そして最も好ましくはチタンとジル

コニウムから選ばれる。シクロペンタジエニル環は置換されていないかまたは例えばヒドロカービル置換基のような置換基の1またはそれ以上、または例えばトリアルキルシリル置換基のようなその他の置換基を含有してよい。メタロセンは1、2または3個のシクロペンタジエニル環を含有できるが2環が好ましい。

有用なメタロセンはつぎの一般式で表わされる：



式中Cpはシクロペンタジエニル環であり、Mは4bまたは5b族の遷移金属であり、Rはヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって1乃至20の炭素原子を持ち、Xはハロゲンであって、mは1乃至3の整数であり、nは0乃至3の整数であり、そしてqは0乃至3の整数である。



式中(C₅R'_k)はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであり、各R'は同じか異なり、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1乃至20の炭素原子を含有するヒドロカービルラジカル、シリコン含有ヒドロカービルラジカル、または2つの炭素原子が互に結合してC₂-C₃環を形成するヒドロカービルラジカルであり、R'はC₁-C₄のアルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、ある

いはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって2つの(C₅R'_k)環を架橋しており、Qはアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1-20の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1-20の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカル、またはハロゲンであって同じか互に異なってよく、Q'は1乃至約20の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、sは0または1であり、gは0、1、または2であり、sはgが0のとき0であり、kはsが1のとき4であって、sが0のときkは5であり、そしてMは上に定義したとおりである。ヒドロカービルラジカルの代表例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、2-エチルヘキシル、フェニル、などである。ケイ素含有ヒドロカービルラジカルの代表例はトリメチルシリル、トリエチルシリル、およびトリフェニルシリルである。ハロゲン原子の代表例には塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が含まれるがこれらのハロゲン原子の中で塩素が好ましい。代数的なヒドロカルボキシラジカルはメトキシ、エトキシ、プロトキシ、アミルオキシ、などである。アルキリデンラジカルの代表例はメチリデン、エチリデンおよびプロピリデンである。

式Iで表わされるメタロセンの説明のための例はつぎのとおりであるがこれに限定されない：ジアルキルメタ

ロセン例えばビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジフェニルおよびジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジネオペンチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジメチルのようなもの；モノアルキルメタロセン例えばビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニルヨウジド、ビス(シクロペン

タジエニル)ジルコニウムメチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチルヨウジド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニルヨウジドのようなもの；トリアルキルメタロセン例えばシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルチタニウムトリフェニルおよびシクロペンタジエニルチタニウムトリネオペンチル、シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルチタニウムトリフェニル、シクロペンタジエニルチタニウムトリネオペンチル、およびシクロペンタジエニルチタニウムトリメチルのようなもの。

本発明に基づいて有効に使用されるIIおよびIIIのメタロセンの説明のための例はつぎの通りであるがこれに限定されない；モノシクロペンタジエニルチタノセン例えばペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタエチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、式ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム-CH₂で表わされるカルベンおよびこの試薬の誘導体例えばビス(シクロペンタジエニル)Ti-CH₂・Al(CH₃)₃、(Cp₂TiCH₂)₂、CpTiCH₂CH(CH₃)CH₂、Cp₂Ti-CH₂CH₂CH₂などのようなもの；置換されたビス

(Cp)Ti(IV)化合物例えばビス(インデニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジハリドのようなもの；ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルおよびペンターアルキルシクロペンタジエニルチタニウム化合物例えばビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリド、ビス(1,2-ジエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリドおよび他のジハリド錯体のようなもの；ケイ素、ホスフィン、アミンまたは炭素架橋のシクロペンタジエニル錯体例えばジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリド、メチルホスフィンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリド、メチレンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリドのようなものおよびIIおよびIII式によって規定される他の錯体。

本発明に基づいて有効に用いられるIIおよびIII式のジルコノセンの説明のための例はつぎの通りであるがこれに限定されない；ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタエチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、アルキル置換シクロペンタジエニル例えばビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(イソフェニルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビ

ス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-オクチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、および上記のハロアルキルおよびジハリド錯体のようなもの；ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルおよびペンターアルキルシクロペンタジエニル例えばビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび上記のモノおよびジハリド錯体のようなもの；ケイ素、リン、および炭素架橋のシクロペンタジエニル錯体例えばジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、メチルハリドまたはジハリド、およびメチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、メチルハリドまたはジハリドのようなもの。モノ、ジおよびトリシリル置換シクロペンタジエニル化合物例えばビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、ビス(1,3-ジトリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチルおよびビス(1,2,4-トリトリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル。式Cp₂Zr-CH₂P(C₆H₅)₂CH₃によって表わされるカルベンおよびCp₂ZrCH₂CH(CH₃)CH₂のようなこれらの化合物の誘導体。

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、
 ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジクロリドなど
 はその他のメタロセンの説明例である。

好ましいメタロセンのいくつかはつぎのとうりである：
 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジク
 ロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウ
 ムジクロリド、ビス(η -プテリルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロペン
 タジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチル
 シリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド
 およびジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウ
 ムジクロリド。

本発明の方法において有用なアルモキサン化合物
 は環式でも線状でもよい。環式アルモキサンは一般
 式 $(R-AE-O)_n$ で表わされ線状アルモキサンは一般
 式 $R(R-AE-O)_nAE$ で表わされる。一般式においてRは例
 えばメチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチル
 のような $C_1 - C_5$ のアルキル基であり、そしてnは1乃
 至約20の整数である。Rがメチルであってnが約4で
 あるのが最も好ましい。一般的に、例えばトリメチルアル
 ミニウムと水から、アルモキサンを製造するとき、線状

と環式の化合物の混合物が得られる。

アルモキサンは各種の方法で製造される。好ましいの
 はそれらが水を例えばトリメチルアルミニウムのような
 トリアルキルアルミニウムの、トルエンまたは脂肪族炭
 化水素のような適切な有機溶剤中の、溶液と接触させて
 造られることである。例えば、アルキルアルミニウムが
 湿り溶剤の形になっている水で処理される。別の方法に
 おいては、トリメチルアルミニウムのようなアルキルア
 ルミニウムを水和硫酸銅または硫酸第1鉄のような水和
 塩と接触させ得るのが望ましい。アルモキサンが水和硫
 酸第1鉄の存在のもとに造られるのが好ましい。この方
 法は、トリメチルアルミニウムの例えばトルエン中の稀
 薄溶液を一般式 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ によって代表される硫酸第
 1鉄で処理することを含む。硫酸第1鉄のトリメチルア
 ルミニウムに対する比は6乃至7モルのトリメチルアル
 ミニウムに対し約1モルの硫酸第1鉄であるのが望まし
 い。反応はメタンの発生によって証明される。

アルモキサン中のアルミニウムのメタロセン中の全金
 属に対する比は通常約0.5:1乃至約1000:1、そして望ま
 しくは約1:1乃至約100:1の範囲内で用いることができ
 る。好ましいのは、その比が50:1乃至約5:1の範囲内に
 ありそして20:1乃至5:1であるのが最も好ましい。本発
 明によれば、高温において重合するとき高分子量の生
 成物を製造できるだけでなく、アルモキサン-メタロセ
 ンの比が約5:1まで減少するにつれて、増大する生産性

を得ることもできるということが発見されている。

触媒系の製造に用いられる溶剤は不活性の炭化水素で
 あって特に触媒系に関して不活性な炭化水素である。こ
 のような溶剤は良く知られており、その中には例えばイ
 ソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オ
 クタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トル
 エン、キシレンなどが含まれる。

本発明によれば、比較的高温において高分子量のポリ
 マーを製造できるから温度は、従来技術のメタロセン/
 アルモキサン触媒の場合のような制約的パラメータとな
 らない。したがって本書に述べる触媒系は広い範囲の温
 度と圧力にわたり溶液中でオレフィンを重合するのに適
 している。しかし上述のとうり、温度は約150℃以上お
 よび350℃までであるが当該ポリマー生成物の分解温度、
 一般的に約310℃乃至約325℃以下、であるのが望まし
 い。重合を約180℃乃至約280℃の範囲内の温度で完了
 させるのが好ましい。また上述のとうり、重合を約530
 パールより高压において、そして一般的に約530パール
 乃至約3500パール範囲内の圧力において完了させる。重
 合を約800パール乃至約1500パールの範囲内の圧力で完
 了させるのが好ましい。

重合および触媒の失活の後、生成物ポリマーは素片に
 おいてよく知られた方法によって回収できる。過剰の反
 応物をポリマーから急速蒸発させる、そして得られたポ
 リマーを水中に押出し、切断してベレットまたは他の適

切な形の粉砕物にしてもよい。顔料、酸化防止剤および
 素片において知られているその他の添加物がポリマーに
 加えてもよい。

本発明により得られるポリマー生成物は約10,000乃至
 約1,500,000そして好ましくは80,000乃至約1,000,000
 の範囲内の重量平均分子量を持つ。Mv/Mnとして表わさ
 れる多分散性(分子量分布)は一般的に1.5乃至3.0で
 ある。ポリマーは、重合中に水素が用いられないとき速
 度末端不飽和を含有できる。2またはそれ以上の金属シ
 クロペンタジエニルをアルモキサンと組み合わせ用い
 ることによって広いMvが得られる。そしてこれは、プ
 ロセス アンド カタリスト フォア プロデュース
 グ ポリエチレン ハビング ア ブロード モレキュ
 ラー ウェイト ディストリビューション(Process and
 Catalyst for Producing Polyethylene having a Broad
 Molecular Weight Distribution)と題する米国特許出
 願番号第4,530,914号に開示されている。本発明の方法
 によって製造されるポリマーを加工してエチレンの単一
 重合体およびエチレンと高級 α -オレフィンとの共重合
 体に対して知られているような多種多様の製品にすること
 ができる。

実施例

以下の実施例において用いたアルモキサンを製造す
 るのに、13.1重量パーセントのトリメチルアルミニウム
 (TMA) トルエン溶液を1リットル収容する2リットルの

丸底フラスコをはげしく攪拌しながらこれに2時間にわたって16.5グラムの硫酸第1鉄7水塩を4当分割して加えた。窒素雰囲気のもとにこのフラスコを50℃に保持した。発生するメタンを連続的に排気した。硫酸第1鉄7水塩の添加終了後、フラスコを6時間、連続的に攪拌し、80℃の温度に保持した。反応混合物を室温まで冷却しそして沈降させた。アルモキサンを含有する清澄な溶液をデカンテーションによって不溶性の固体から分離した。

ウォーターズ アソシエイテズ (Water's Associates) モデル No. 150C の GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) を用いて分子量を決定した。ポリマーのサンプルを高温のトリクロロベンゼンに溶解し、通過して測定を行なった。パーキンエルマー社 (Perkin Elmer, Inc.) 製のスチラゲル (styragel) カラムを用い、流量 1.0 ml/分のトリクロロベンゼンを用い 145℃で GPC 試験を行なった。3.1 % 溶液 (300 マイクロリットルのトリクロロベンゼン溶液) を注入した、そしてサンプルは2回試験された。積分パラメータをヒューレーパッカード (Hewlett-Packard) データモジュールを用いて得た。

実施例 1

本例においては、チーグラ重重合反応を2500バールまでの圧力と 300℃までの温度で行なうように装置された 100cc の鋼製オートクレーブ反応攪拌容器を用いた。反応装置には温度と圧力を連続的に測定するための温度計と圧力変換器、および精製され、圧縮されたエチレン、

いる。

実施例 2

本例において、実施例 1 において用いた手順をくり返した。ただしわずかに 0.039 g のビス (n-ブチルシクロペンタジニル) ジルコニウムを 10cc のメチルアルモキサンの溶液と混合した点が異なった収量は 0.72 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 185,000 であり、多分散性は 1.9 であって密度は 0.959 g/cc であった。

実施例 3

本例において、実施例 2 において用いた手順をくり返した。ただしオートクレーブを 150℃でなく 230℃の温度まで加熱した点が異なった。収量は 1.71 g のポリエチレンであって、その重量平均分子量は 114,000 であり、多分散性は 2.0 として密度は 0.959 g/cc であった。

実施例 4

本例において、実施例 2 の手順をくり返した。ただしエチレンの添加の前にエチレンに対し 10.0 モル % の 1-オクテンをシリンジを用いてオートクレーブ内に注入した。収量は 0.25 g のエチレン/オクテン共重合体であってその重量平均分子量は 182,000 であり、多分散性は 1.3 であり、密度は 0.945 g/cc であった。

実施例 5

本例において、実施例 4 の手順をくり返した。ただしエチレンの添加の前に、実施例 4 において用いた 10.0 モル % のかわりにエチレンに対して 5.0 モル % の 1-オクテ

ン、水素および必要な共重合モノマーを供給するための設備が装備されていた。予め計量された容積の触媒を迅速に導入するための装置および反応器の内容物を迅速に排気し、そしてポリマー生成物を集めるための装置もまた反応装置の一部であった。本例において、溶剤を添加することなく純粋なエチレン中において、重合を行なった。この実施例において、低圧のエチレンを含有する清浄された反応器の温度を所望の反応温度である 150℃に調節した。0.180 g の固体上ビス (n-ブチルシクロペンタジニル) ジルコニウムジクロリドを 10.0cc の 0.8 M メチルアルモキサントルニン溶液と不活性雰囲気中で混合して触媒溶液を調製した。この触媒溶液の 0.40cc 部分を低圧の窒素によって、25℃に保たれている定容微量入管に移した。この実験の間、エチレンをオートクレーブ内に圧入して容器の全圧を 1500 バールにした。反応器の内容物を 1 分間 1000 rpm で攪拌した後、触媒溶液の全部を、攪拌されている反応器に過剰の圧力を用いて、急速に注入した。温度と圧力の変化を連続的に 120 秒間記録した後、内容物を迅速に排出しポリマーを取得した。反応器をエチレンで洗浄し内部に残っているポリマーを集め、そしてすべてのポリマーを真空中で乾燥させた。収量は 3.54 g のポリエチレンであり、その重量平均分子量は 131,000 であり多分散性は 1.8 であって密度は 0.955 g/cc であった。本例および以下の実施例 2-25 に用いられた条件ならびに得られた結果を 1 表にまとめて

ンでシリンジを用いてオートクレーブ内に注入した。収量は 13.1 g のエチレン/オクテン共重合体であって、その重量平均分子量は 202,000 であり、多分散性は 1.9 であって密度は 0.950 g/cc であった。

実施例 6

本例において、実施例 1 の手順をくり返した。ただしオートクレーブを 150℃でなく 200℃まで加熱し、ビス (n-ブチルシクロペンタジニル) ジルコニウムジクロリドを 10cc の溶液に 0.180 g 加えるのではなく 0.440 g を丁度 1cc の 0.8 M メチルアルモキサン溶液に加えそして 9.0cc のトルエンを触媒混合物に加えた。再び、0.40 cc のこの触媒混合物 (全容積 10cc) を触媒注入管に移した。収量は 5.1 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 119,000 であり多分散性は 2.4 であって密度は 0.958 g/cc であった。

実施例 7

本例において、実施例 6 の手順をくり返した。ただし 1.0cc ではなく 2.0cc の 0.8 M メチルアルモキサン溶液を用い、そして 9.0cc ではなくわずかに 8.0cc のトルエンを触媒混合物に加えた。収量は 7.53 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 93,000 であり、多分散性は 1.3 であって密度は 0.957 g/cc であった。

実施例 8

本例において、実施例 1 の手順をくり返した。ただしオートクレーブを 150℃でなく 200℃まで加熱し、そし

て実施例1におけるように0.180 ccでなくわずか0.110 ccのビス(α-ブチルシクロペンタジニル)ジルコニウムジクロリドを用いた。収量は3.70 gのポリエチレンであって、その重量平均分子量は100,000であり、多分散性は2.0であり密度は0.958 g/ccであった。

実施例9

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただし公称保持時間を120秒ではなく40秒とした。収量は3.41 gのポリエチレンであって重量平均分子量は98,000であり、多分散性は1.9であり密度は0.958 g/ccであった。

実施例10

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただし公称保持時間を120秒ではなく20秒とした。収量は2.72 gのポリエチレンでありその重量平均分子量は94,200であり、多分散性は1.9であって密度は0.959 g/ccであった。

実施例11

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただし実施例8における10ccではなくわずか5.0ccの0.8 Mメチルアルモキサン溶液を用い、そして5ccのトルエンを触媒混合物に加えた。収量は4.00 gのポリエチレンであってその重量平均分子量は103,000であり、多分散性は2.0であり密度は0.953 g/ccであった。

実施例12

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただし

公称保持時間を120秒でなく40秒とした。収量は2.87 gのポリエチレンであってその重量平均分子量は103,000であって、多分散性は2.2であり密度は0.958 g/ccであった。

実施例13

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただし公称保持時間は実施例6において用いられた120秒でなく20秒とした。収量は1.81 gのポリエチレンであってその重量平均分子量は125,000であり、多分散性は2.1、そして密度は0.957 g/ccであった。

実施例14

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただしオートクレーブを実施例8において用いられた200℃でなくわずか180℃に加熱し、そしてエチレン圧力を1500バールから1000バールに減じた。収量は4.00 gのポリエチレンであって、その重量平均分子量は108,000であり、多分散性は2.1そして密度は0.958 g/ccであった。

実施例15

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただし実施例6において用いられた1.0ccでなくわずか0.25ccの0.8 Mメチルアルモキサンを用い、そして実施例6において用いられた9.0ccではなく9.75ccのトルエンを触媒混合物に加えた。収量は1.09 gのポリエチレンであり、その重量平均分子量は129,000であり、多分散性は2.2であって密度は0.959 g/ccであった。

実施例16

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただし実施例6において用いられた1.0ccでなくわずか0.5ccの0.8 Mメチルアルモキサン溶液を用い、そして実施例6において加えられた9.0ccではなく9.5ccのトルエンを触媒混合物に加えた。収量は3.18 gのポリエチレンであってその重量平均分子量は112,000であり多分散性は2.2であって密度は0.958 g/ccであった。

実施例17

本例において、実施例8の手順をくり返した。収量は5.80 gのポリエチレンであって、その重量平均分子量は98,000であり、多分散性は1.9であって密度は0.953 g/ccであった。

実施例18

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただしエチレンの圧力を1500バールから500バールに減じた。収量は2.97 gのポリエチレンであってその重量平均分子量は100,000であり、多分散性は2.1であって密度は0.958 g/ccであった。

実施例19

本例において、実施例8の手順をくり返した。ただしエチレンの圧力を1500バールから1000バールに減じた。収量は5.70 gのポリエチレンであって、その重量平均分子量は112,000であり、多分散性は2.2であって密度は0.957 g/ccであった。

I 三												
実施例	T (°C)	固体 ¹ (g)	Al溶液 ² (cc)	トルエン (cc)	Al/M (モル)	共重合モノマー (種類、モル%)	水素 (バー) 3	Pt (バー) 3	時間 (sec)	収量 (g)	W	W/D (g/cc)
1	150	0.180	10.0	0	17.980	—	0	1500	120	3.54	131.000	1.8
2	150	0.090	10.0	0	35.910	—	0	1500	120	0.72	185.000	1.9
3	230	0.090	10.0	0	35.910	—	0	1500	120	1.71	114.000	2.0
4	150	0.090	10.0	0	35.910	1-オクテン 10.0	0	1500	120	0.25	182.000	1.9
5	150	0.180	10.0	0	17.980	1-オクテン 5.0	0	1500	120	13.1	202.000	1.9
6	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	120	5.10	119.000	2.4
7	200	0.440	2.0	8.0	1,470	—	0	1500	120	7.53	98.000	1.9
8	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1500	120	3.70	100.000	2.0
9	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1500	40	3.41	96.000	1.9
10	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1500	20	2.72	94.200	1.9
11	200	0.110	5.0	5.0	14,690	—	0	1500	120	4.00	103.000	2.0
12	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	40	2.87	103.000	2.2
13	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	20	1.81	126.000	2.1
14	180	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1000	120	4.00	106.000	2.1
15	200	0.440	0.25	9.75	190	—	0	1500	120	1.09	129.000	2.2
16	200	0.440	0.50	9.50	370	—	0	1500	120	3.18	112.000	2.2
17	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	120	5.60	98.000	1.9
18	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	500	120	2.97	100.000	2.1
19	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1000	120	5.70	112.000	2.2
20	200	0.110	10.0	0	29.390	—	3.6	1500	120	4.90	15.000	2.3
21	200	0.110	10.0	0	29.390	—	32.0	1500	120	7.93	4,000	2.3
22	200	0.110	10.0	0	29.390	1-ヘキセン 20.0	0	1500	120	4.78	85.000	2.3
23	200	0.110	10.0	0	29.390	1-ヘキセン 20.0	0	1500	120	4.93	76.000	2.1
24	200	0.110	10.0	0	29.390	1,4-ヘキサジエン 20.0	0	1500	120	4.71	86.400	2.1
25	200	0.110	10.0	0	29.390	1,4-ヘキサジエン 50.0	0	1500	120	5.53	83.400	2.2

1. ビス(γ-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

2. トルエンに溶解された、メチルアルモキサンとしての0.2M/2のアルミニウム

3. Ptは反応器の全圧にひとしい

実施例 20

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし水を 9.6 バールの分圧においてエチレンとともにオートクレーブに導入した。収量は 4.90 g のポリエチレンであって重量平均分子量は 15,000 であり、その多分散性は 2.3、そして密度は 0.981 g/cc であった。

実施例 21

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし水を 32 バールの分圧においてエチレンとともにオートクレーブに導入した。収量は 7.93 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 4,000 であり多分散性は 2.9、そして密度は 0.985 g/cc であった。

実施例 22

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただしエチレンに対し 20.0 モル % の 1-ヘキセンをエチレンの添加の前にシリンジを用いてオートクレーブに注入した。収量はエチレン/ヘキセン共重合体 4.78 g であってその重量平均分子量は 85,000 であり、多分散性は 2.3、そして密度は 0.943 g/cc であった。

実施例 23

本例において、実施例 22 の手順をくり返した。ただし実施例 22 において用いた 20.0 モル % の 1-ヘキセンでなくエチレンに対し 50.0 モル % の 1-ヘキセンを用いた。収量はエチレン/ヘキセン共重合体 4.33 g であって、その重量平均分子量は 76,000、その多分散性は 2.1、そして密度は 0.933 g/cc であった。

度は 0.933 g/cc であった。

実施例 24

本例において、実施例 22 の手順をくり返した。ただし実施例 22 で用いられた 1-ヘキセンの代わりに 1,4-ヘキサジエンを用いた。収量はエチレン/ヘキサジエン共重合体 4.71 g でありその重量平均分子量は 85,400 であり、多分散性は 2.1、そして密度は 0.945 g/cc であった。

実施例 25

本例において、実施例 24 の手順をくり返した。ただし実施例 24 で用いられた 20.0 モル % の 1,4-ヘキサジエンの代わりにエチレンに対し 50.0 モル % の 1,4-ヘキサジエンを用いた。収量はエチレン/ヘキサジエン共重合体 5.53 g であってその重量平均分子量は 83,400 であり、多分散性は 2.2、そして密度は 0.940 g/cc であった。

実施例 26

本例において、2500 バールまでの圧力、そして 300°C までの温度において連続式チーグラー重合反応を行なわせるように装置されている、攪拌機付き 1000 cc 隔壁オートクレーブ反応容器を用いた。反応装置には温度と圧力を連続的に測定するための温度計と圧力変換器が設けられており、そして精製された圧縮エチレン、水素、および 1-ヘキセンを連続的に供給するための装置が設けられていた。触媒溶液の計測流量を連続的に導入するための装置および急速排気し、そして反応を止め、そしてポリマー生成物を集めるための装置も反応装置の一部であった。

た。本例において、1-ヘキセンに対するエチレンのモル比1.0で溶剤の添加を行わずに重合を行なった。本例において、エチレンと1-ヘキセンを含有する洗浄にされた反応器の温度を所望の反応温度である180℃に調整した。触媒溶液をつぎのようにして調製した、すなわち422.8gの固体のビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを1リットルの0.8 Mメチルアルモキサン溶液と10リットルのトルエン中において不活性雰囲気のもとで混合した。この触媒溶液を連続的に高圧ポンプによって反応器の中に880cc/時間の速度で供給した。その結果、反応器内の温度が180℃になった。この実験の間、エチレンと1-ヘキセンを50kg/時間の質量速度で全圧1000バールのオートクレーブ内に圧入した。反応器の内容物を1000rpmで攪拌した。ポリマー生成物の収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.9 kg/時間であって、その重量平均分子量は57,718であり、多分散性は2.3、そして密度は0.9244 g/ccであった。本例および以下の実施例27-41において用いた条件、ならびに得られた結果をII表にまとめる。1図は、従来技術の教示に反して1-ヘキセン比を減らすことによって生産性が増すことを明らかに実証する。

実施例27

本例において、実施例26に用いられた手順をくり返した。ただし実施例26のメタロセンの代わりにわずかに18.4gの架橋された(ジメチルシリルジシクロペンタ

分散性は2.1であって密度は0.9283 g/ccであった。

実施例31

本例において、実施例29の手順をくり返した。ただしオートクレーブを全圧2000バールまで加圧した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.8 kg/時間であって、その重量平均分子量は51,500であり、その多分散性は2.1であって密度は0.9262 g/ccであった。

実施例32

本例において、実施例29の手順をくり返した。ただし2500バールの全圧を用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.9 kg/時間であって、重量平均分子量は50,200であって、その多分散性は2.0、そして密度は0.9243 g/ccであった。

実施例33

本例において、実施例26の手順をくり返した。ただし834.3gのビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、0.50リットルのメチルアルモキサン溶液および15.0リットルのトルエンを触媒調製に用いた。2000バールの全圧を用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.5 kg/時間であって、その重量平均分子量は73,200であり、その多分散性は2.0であって、密度は0.9291 g/ccであった。

実施例34

本例において、実施例33の手順をくり返した。ただし2500バールの全圧を用いた。収量はエチレン-1-ヘキセ

ジエニル)ジルコニウムを用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体3.3 kg/時間であってその重量平均分子量は11,200であり、多分散性は3.9であって、そして密度は0.9361 g/ccであった。

実施例21

本例において、実施例23に用いられた手順をくり返した。ただし実施例26のメタロセンの代わりに456.3gのビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体3.1 kg/時間であって、その重量平均分子量は37,380であり、その多分散性は2.1であって、そして密度は0.9312 g/ccであった。

実施例29

本例において、実施例28の手順をくり返した。ただし全圧を1500バールまで増した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.9 kg/時間であり、その重量平均分子量は43,831であり、その多分散性は2.1であって、そして密度は0.9282 g/ccであった。

実施例30

本例において、実施例29の手順をくり返した。ただし触媒を調製するのに444.8gのビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、0.25リットルのメチルアルモキサン溶液および5.0リットルのトルエンを用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.8 kg/時間であって、その重量平均分子量は48,077であり、その多

分散性は2.3 kg/時間であり、その重量平均分子量は77,200であり、その多分散性は1.9であって密度は0.9180 g/ccであった。

実施例35

本例において、実施例34の手順をくり返した。ただしエチレンに対する1-ヘキセンのモル比を1.0でなく1.8とした。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体3.0 kg/時間であってその重量平均分子量は53,400であり、その多分散性は1.9であって密度は0.9384 g/ccであった。

実施例36

本例において、実施例34の手順をくり返した。ただし180℃でなく170℃の温度を用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体1.3 kg/時間であって、その重量平均分子量は72,900であり、その多分散性は1.3であって密度は0.9167 g/ccであった。

II 表

実施例	T (℃)	固体 ¹ (g)	Al 溶液 ² (リットル)	Al/H (モル)	全容積 (リットル) トルエン	触媒溶液 供給速度 (cc/hr)	共重合モノマー (種類、モル%)	水素 (パーセント)	Pt (パーセント) ³	停留 時間 (sec)	収量 (kg/hr)	MV	MVD	密度 (g/cc)
26	180	422.5	1.0	780	10.0	560	1-ヘキセン 50.0	0	1000	50	2.9	57.718	2.3	0.9244
27	180	416.4	1.0	670	10.0	1503	1-ヘキセン 50.0	0	1000	50	3.3	11.200	3.9	0.9361
28	180	456.3	1.0	510	10.0	970	1-ヘキセン 50.0	0	1000	50	3.1	37.400	2.1	0.9312
29	180	456.3	1.0	510	10.0	700	1-ヘキセン 50.0	0	1500	50	2.9	43.500	2.1	0.9282
30	180	444.8	0.25	131	5.0	740	1-ヘキセン 50.0	0	1500	50	2.8	46.100	2.1	0.9283
31	180	853.3	0.50	135	10.0	540	1-ヘキセン 50.0	0	2000	50	2.5	51.500	2.1	0.9262
32	180	853.3	0.50	135	10.0	500	1-ヘキセン 50.0	0	2500	50	2.9	50.200	2.0	0.9243
33	180	804.3	0.50	200	15.0	430	1-ヘキセン 50.0	0	2000	50	2.5	76.200	2.0	0.9201
34	180	804.3	0.50	200	15.0	440	1-ヘキセン 50.0	0	2500	50	2.9	77.200	1.9	0.9180
35	180	804.3	0.50	200	15.0	510	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	3.0	59.400	1.9	0.9044
36	170	804.3	0.50	200	15.0	360	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	1.9	72.900	1.8	0.9107
37	170	857.8	0.50	188	15.0	440	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	3.0	73.200	1.9	0.9055
38	170	873.9	0.50	185	15.0	580	1-ヘキセン 66.7	0	2500	50	3.7	54.100	1.9	0.9000
39	170	2458.4	0.30	39	15.0	1047	1-ヘキセン 66.7	0	2500	50	4.0	54.200	2.0	0.9028
40	170	2443.4	0.12	16	10.0	1020	1-ヘキセン 66.7	0	2500	50	3.9	55.200	2.0	0.9045
41	170	4714.2	0.35	40	10.0	3700	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	2.5	30.100	2.4	0.9241

1. 実施例において示された通りの遷移金属メタロセン
2. トルエン中に溶解された、メチルアルモキサンとして0.3M/2のアルミニウム
3. Ptは反応器の全圧にひとしい

実施例 37

本例において、実施例 36 の手順をくりかえした。ただし触媒の調製に 857.8g のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体 3.0 kg/時間であって、その重量平均分子量は 73,200 であり、多分散性は 1.9 であり密度は 0.9055 g/cc であった。

実施例 38

本例において、実施例 36 の手順をくりかえした。ただし触媒の調製に 873.9g のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを用い、そしてエチレンに対する 1-ヘキセンのモル比を 1.6 でなく 2.0 とした。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体 3.7 kg/時間であって、その重量平均分子量は 54,100 であり、多分散性は 1.9 であって密度は 0.9000 g/cc であった。

実施例 39

本例において、実施例 38 の手順をくりかえした。ただし触媒を調製するのに 2458.4g のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、0.30 リットルのメチルアルモキサン溶液および 15.0 リットルのトルエンを混合した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体 4.0 kg/時間であって、その重量平均分子量は 54,200 であり多分散性は 2.0 であって、密度は 0.9028 g/cc であった。

実施例 40

本例において、実施例 38 の手順をくりかえした。ただし触媒の調製には 2443.4g のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、0.12 リットルのメチルアルモキサン溶液および 10.0 リットルのトルエンを混合した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体 3.9 kg/時間であって重量平均分子量は 55,200 であり、多分散性は 2.0 であって密度は 0.9045 g/cc であった。

四 表

実施例番号	Al/M (モル)	生産性 (gポリマー/g触媒)
1	17980	190
2	35910	38
3	35910	92
4	35910	13
5	17960	705
6	740	2750
7	1470	2020
8	29390	200
9	29390	185
10	29390	150
11	14590	430
12	740	1550
13	740	870
14	29390	215
15	190	2350
16	370	3425
17	740	3020
18	29390	160
19	29390	310
20	29390	280
21	29390	425
22	29390	260
23	29390	265
24	29390	255
25	29390	300
26	780	940
27	870	470
28	510	850
29	510	885
30	131	1574
31	135	2000
32	135	2400
33	200	3530
34	200	4120
35	200	3865
36	200	3320
37	188	4280
38	185	3520
39	39	3522
40	18	4800

実施例 41

本例において、実施例36の手順をくり返した。ただし触媒の調整には4714.2gのビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、0.85リットルのメチルアルモキケン溶液および10.0リットルのトルエンを混合した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.6 kg/時間であってその重量平均分子量は30,100であって、多分散性は2.4であり密度は0.9241g/ccであった。

四表はAl/M比と生産性の関係を示す。

諸例によれば比較的低いAl/金属比の触媒系を用いることによって高圧と高温において高分子量のポリマー生成物が100およびそれ以上の生産性において製造できる。

本発明はその特定の実施態様を参照して説明し例証してきたが業界における通常の熟練者はこの発明はここに必ずしも示されていない種々のものに役に立つと考えるであろう。そこで、この理由のために、発明の真の範囲を決定する目的のためには添付の請求の範囲のみを参照すべきである。

補正書の写し(翻訳文)提出書(特許法第184条の8)

生産性 vs Al/M 比

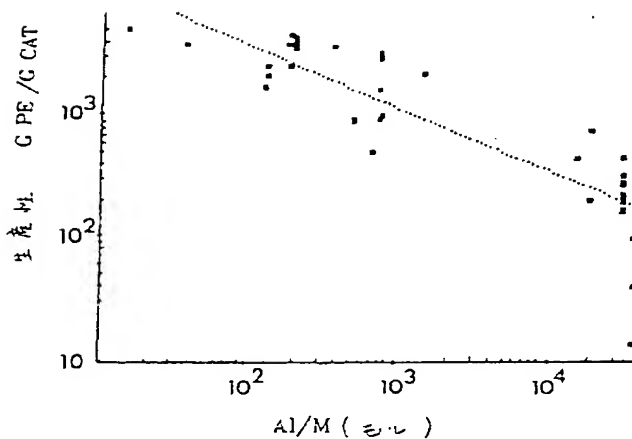


FIGURE 2

平成 1 年 3 月 17 日

特許庁長官 古 田 文 段 殿

1 特許出願の表示

PCT/US87/01353

2 発明の名称

エチレンの高圧、高温重合

3 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州
リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900
名 称 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク

4 代理人

住 所 東京都千代田区永田町「丁目11番28号
相互永田町ビルディング 8階
電話 561-9371

氏 名 (7101) 弁理士 山 崎 行 造

氏 名 (8821) 弁理士 主 田 哲 郎

氏 名 (9033) 弁理士 木 村 博

氏 名 (3444) 弁理士 竹 中 敏 子

5 補正書の提出年月日

1989年(昭和63年)10月14日

6 添付書類の目録

(1) 補正書の写し(翻訳文)

1通

R^1 , R^2 , R^3 は各々 1 乃至 5 の炭素原子を持つアルキル基、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子または水素原子である。上記の特許はいずれも、均一触媒系を用いる重合方法は水素に敏感であり、したがってポリマーの分子量を制御する手段となることも教示している。

従来技術においてよく知られているように、シクロペンタジエニル化合物およびアルモキサンを含む触媒系はより従来のチーグラ-型触媒系に比較すると、いくつかの著しい利点を持つ。以後このシクロペンタジエニル化合物をメタロセンまたはメタロセン触媒成分と呼ぶことが多い。例えばシクロペンタジエニル-遷移金属/アルモキサン触媒系、特にシクロペンタジエニル化合物が 1 以上のハロゲン原子を含有するものは α -オレフィン特にエチレンの重合において極めて高い活性を示した。さらに、これらの触媒系は比較的高い収率で比較的低い分子量分布を持つポリマーを製造する。しかし利点に付随して、これらの触媒系に対して試みられたどのような重合条件においても、ポリマー生成物の分子量が同じ条件においてより従来のチーグラ-型触媒を用いて造られるポリマー生成物の分子量より一般的に小であるという事実がある。さらに、シクロペンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物から成る触媒系を用い、その触媒を使うためにこれまでに試みられた諸条件において比較的高分子量のポリマーが製造することができる一方で、より高温で行なわれる重合が、一般的なプラス

チックの用途に有用な望ましい高分子量の生成物ではなくてワックスおよびオリゴマーのような低分子量の生成をもたらす。ドイツ特許出願第 2,808,933号および第 2,808,883号、欧州公開特許出願第 35242号、および H. シン(Sinn)と V. カミンスキー(Kaminsky)によるアドバンシーズ イン オルガノメタリック ケミストリー、(Advances in Organometallic Chemistry)18, 99(1980)におけるチーグラ-ナッタ カタリシス(Ziegler-Natta Catalysis)、J. ハーウィグ(Hervig)と V. カミンスキー(Kaminsky)によるポリマーブチレン(Polymer Bulletin), 9, 484(1989)におけるハロゲン-フリー ソルブル チーグラ- カタリシス ウィズ メタルアルモキサン アズ カタリスト、(Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysis with Methylalumoxane as Catalyst.)などはいずれもポリマー生成物の分子量は、本特許出願の例に記述されているような高い反応温度において、ワックスおよびオリゴマーの水準にまで減少することを示している。

シクロペンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系に関する従来技術の教示に関連する時に大きな問題点は、有用な触媒の生産性を得るためにはメタロセンに対するアルモキサンの比が非常に高くなければならないということである。従来の技術は 2500:1 およびそれ以上の比を有効であるとして例証しており、そして触媒の生産性の増加はアルモキサン-メ

タロセン比を増すことによって達成されることを明らかに教示している。例えば、つぎを参照されたい: E. ギアネッティ(Giannetti)らによる J. J. ポリ. (Poly.) サイ. (Sci.) 23, 2117-2133(1985) のホモジェネアス チーグラ-ナッタ カタリシス, [I] エチレン ポリメリゼーション バイ IVB トランジション メタル コンプレックスズ/メチル アルミノキサン カタリスト システムズ (Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis, [I] Ethylene Polymerization by IVB Transition Metal Complexes/Methyl Aluminoxane Catalyst Systems)。アルモキサンのこのような過剰は樹脂の劣悪な品質と、ポリマー生成物の脱灰にともなう高いコストをもたらす。さらに、アルモキサンが高価であるため重合のコストが過大になる。エルドルケミー(Erdolchemie)のドイツ特許出願公開第 3,150,270号は高圧力と高温において高分子量のポリマー生成物が得られることを実証している。しかし実証された方法は従来の技術で提案されているようにメタロセンに対するアルモキサンの高い比を用いており、そして 90乃至 250g ポリマー/g 触媒の範囲の生産性が得られている。

そこで、シクロペンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系によって現在までに達成されている多くの利点を持つとともに高分子量のポリマー生成物の効率的なそして経済的に魅力的な製造、すなわち高い生産性(1000g ポリマー/g 触媒または

それ以上)における製造を可能にする改良された重合方法に対するニーズは明白である。

発明の概要

本発明の方法によって、従来技術による方法の欠点を除くか、少なくとも大幅に減少させながら前述の高分子量のポリマーが得られ、このことによって α -オレフィンを単独で、または他の共重合モノマーと組み合わせる重合させる改良された方法が提供されるということが現在判明しているということは驚くべきことである。したがって、 α -オレフィンを単独または他の共重合モノマーと組み合わせる、重合および共重合させるための改良された方法を提供することが本発明の目的である。比較的高分子量のポリマー生成物が製造できるような改良された方法を提供することは本発明のもう 1 つの目的である。シクロペンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒系の使用に通常関連する利点が保持されているような方法を提供するのもまた本発明のもう 1 つの目的である。上述のおよびその他の目的と利点が実施例を含めてこれから述べる説明によって明らかになるであろう。

本発明によれば、前述のおよびその他の目的と利点はシクロペンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系の存在のもとに、高い圧力と温度においてエチレンを単独または他のモノマーと組み合わせる重合させることによって達成され、そして他のそ

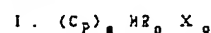
ノマーとは3-10の炭素原子を持つ α -オレフィン、すなわちブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1、およびノルボルネンおよび4-10の炭素原子を持つジ-オレフィン、すなわち1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、エチリジンノルボルネンおよびノルボナジエンのようなものである。後程もつと十分に説明するが、本発明の方法において重要なことは重合温度が約120℃より高いが当該生成物の分解温度以下であることおよび重合圧力が約500バール(kg/cm²)より大であることである。ある与えられた操作条件において製造されるポリマー生成物の分子量が所望値より高い状況においては、水素の使用のような分子量の制御のための業界で知られている手法はいずれも本発明の方法において用いることができる。

発明の詳細な説明

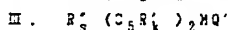
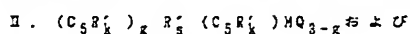
上述のとおり、本発明は、シクロペンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒の存在のもとに高い温度と圧力においてエチレンを単独で、または α -オレフィンおよびジ-オレフィンのような他のモノマーと組み合わせて重合させる改良された方法に関する。また上述のとおり、重合はポリマー

置換基のような置換基の1またはそれ以上、または例えばトリアルキルシリル置換基のようなその他の置換基を含有してよい。メタロセンは1、2、または3個のシクロペンタジエニル環を含有できるが2環が好ましい。

有用なメタロセンは次の一般式で表わされる：



式中C_pはシクロペンタジエニル環であり、Mは4b族の遷移金属であり、Rはヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって1乃至20の炭素原子を持ち、Xはハロゲンであってmは1乃至3の整数であり、nは0乃至3の整数であり、そしてqは0乃至3の整数である。



式中(C₅R'_k)はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであり、各R'は同じか異なり、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1乃至20の炭素原子を含有するヒドロカービルラジカル、シリコン含有ヒドロカービルラジカル、または2つの炭素原子が互に結合してC₄-C₅環を形成するヒドロカービルラジカルであり、R'はC₁-C₄のアルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、あるいはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって2つの(C₅R'_k)環を架橋しており、Qはアリール、アル

アルキルラジカルのような1-20の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1-20の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカル、またはハロゲンであって同じか互に異なってよく、Q'は1乃至約20の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、sは0または1であり、gは0、1、または2であり、sはgが0のとき0でありkはsが1のとき4であって、sが0のときkは5であり、そしてMは既に定義したとおりである。ヒドロカービルラジカルの代表例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、2-エチルヘキシル、フェニルなどである。ケイ素含有ヒドロカービルラジカルの代表例はトリメチルシリル、トリエチルシリル、およびトリフェニルシリルである。ハロゲン原子の代表例には塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が含まれるがこれらのハロゲン原子の中で塩素が好ましい。代表的なヒドロカルボキシラジカルはメトキシ、エトキシ、プロトキシ、アミルオキシ、などである。アルキリデンラジカルの

モノ、ジおよびトリ-シリル置換シクロペンタジエニル化合物例えばビス(トリメチルシリル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、ビス(1,3-ジ-トリメチルシリル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチルおよびビス(1,2,4-トリ-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル。式C₂P₂Zr-CH₂P(C₅H₅)₂CH₃によって表わされるカルベンおよびC₂P₂ZrCH₂CH(CH₃)CH₂のようなこれらの化合物の誘導体。

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジクロリドなどはその他のメタロセンの説明例である。

好ましいメタロセンのいくつかはつぎのとおりである：

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス、n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチルシリルジシクロ

ペンタジエニル チタニウム ジクロリド。

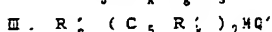
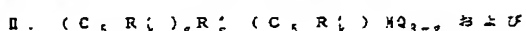
本発明の方法において有用なアルモキサン化合物は環式でも線状でもよい。環式アルモキサンは一般式 $(R^2-Al-O)_n$ で表わされ線状アルモキサンは一般式 $R^2(R^2-Al-O)_n-Al-R^2$ で表わされる。一般式において R^2 は例えばメチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルのような C_1-C_5 のアルキル基であり、そして n は1乃至約20の整数である。 R^2 がメチルであって n が約4であるのが最も好ましい。一般的には、例えばトリメチルアルミニウムと水から、アルモキサンを製造するとき、環状と環式の化合物の混合物が得られる。

アルモキサンは各種の方法で製造される。好ましいのはそれらが水を例えばトリメチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムの、トルエンまたは脂肪族炭化水素のような適切な有機溶剤中の、溶液と接触させて造られることである。例えば、アルキルアルミニウムが湿り溶剤の形になっている水で

法：



式中 C_p はシクロペンタジエニル環であり、 M は4b族の遷移金属であり、 R はヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって1乃至20の炭素原子を持ち、 X はハロゲンであり、そして m は1乃至3の整数、 n は0乃至3の整数であり、 q は0乃至3の整数であり：



式中 $(C_5 R'_k)$ はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニルであって、各 R' は同じか異なるものであって、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1乃至20の炭素原子を含有するヒドロカービルラジカル、ケイ素含有ヒドロカービルラジカル、または2つの炭素原子が互に結合して C_4-C_8 環を形成するヒドロカービルラジカルであり、 R' は C_1-C_4 アルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、あるいはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって2つの $(C_5 R'_k)$ 環を架橋しているものであり、 Q はアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキルラジカルのような1-20の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1-20の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカルまたはハロゲンでありかつ同じか互に異なっていてよく、 Q'

請求の範囲

1. エチレンを単独または1種以上の他のオレフィンと組み合わせて重合させる方法であって、前記方法がエチレンを単独または1種以上の他のオレフィンと組み合わせて123℃より高い温度および約500バール以上の圧力で、シクロペンタジエニル-4b族遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含み、アルモキサン中のアルミニウムのメタロセン中の全金属に対するモル比が1000:1乃至0.5:1の範囲内である触媒と接触させることを含む方法。

2. モル比が100:1乃至1:1の範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。

3. モル比が50:1乃至1:1の範囲内にある請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 当該圧力が約500バールより大であり温度が150℃乃至300℃の範囲内である請求の範囲第1項に記載の方法。

5. 当該圧力が約500バール乃至約3500バールの範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。

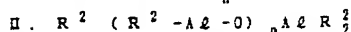
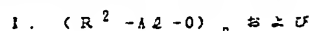
6. 当該圧力が約550乃至約3500バールの範囲内にある請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 温度が180℃乃至280℃の範囲内にある請求の範囲第4項に記載の方法。

8. 当該シクロペンタジエニル-遷移金属化合物が次の一般式の1つで表わされる請求の範囲第1項に記載の方

は1乃至約20の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、 s は0または1であり、 g は0、1または2であり、 g が0のとき s は0であり、 k は s が1のとき4であり、そして s が0のとき k は5であって、 M は既に定義したとおりである。

9. 当該アルモキサンがつぎの式の1つで表わされる請求の範囲第8項に記載の方法：



式中 R^2 は C_1-C_5 のアルキル基であり、 n は2乃至約20の整数である。

10. 当該遷移金属がチタンおよびジルコニウムから成る金属の群から選ばれる請求の範囲第9項に記載の方法。

11. 当該遷移金属がジルコニウムである請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 当該シクロペンタジエニル化合物が式1によって表わされ、そして m が2、 n は0であり、そして q が2である請求の範囲第8項に記載の方法。

13. X が炭素である請求の範囲第12項に記載の方法。

14. R^2 がメチルでありそして n が4より大であるか4に等しい請求の範囲第9項に記載の方法。

15. シクロペンタジエニル-遷移金属化合物が、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム ジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム ジクロリド、

平成1年4月7日

特許庁長官 殿

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウム ジクロリド、ビス(α-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシリルジシクロペンタジエニル ジルコニウム ジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジクロリド、ジメチルシリルジシクロペンタジエニル チタニウム ジクロリドまたはそれらの混合物の1から選ばれる請求の範囲第8項に記載の方法。
16. nが4であるかそれより大である請求の範囲第9項に記載の方法。

- 1 事件の表示
国際出願番号 PCT/US87/01353
- 2 発明の名称
エチレンの高圧、高温重合
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名称 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク
- 4 代理人
住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング 8階 電話 581-9371
氏名 (7101) 弁理士 山崎行造
同所
氏名 (8821) 弁理士 生田哲郎
同所
氏名 (7603) 弁理士 木村 博
同所
氏名 (9444) 弁理士 竹中俊子
- 5 補正命令の日付
- 6 補正の対象
特許法第184条の5第1項の規定による書面中、特許出願人の代表者の署名・タイプ印画により浄書した明細書及び請求の範囲の翻訳文、並びに代理権を証明する書面。
- 7 補正の内容
別紙のとおり。(内容に変更なし)

方式 (自発)

手続補正書 (自発)

平成1年4月7日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示
国際出願番号 PCT/US87/01353
- 2 発明の名称
エチレンの高圧、高温重合
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名称 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク
- 4 代理人
住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング 8階 電話 581-9371
氏名 (7101) 弁理士 山崎行造
同所
氏名 (8821) 弁理士 生田哲郎
同所
氏名 (7603) 弁理士 木村 博
同所
氏名 (9444) 弁理士 竹中俊子
- 5 補正命令の日付
- 6 補正の対象
(明細書、請求書の翻訳文)
タイプ印画により浄書した、平成1年3月7日付提出の補正書の写し(翻訳文)。
- 7 補正の内容
別紙のとおり。(内容に変更なし)

方式 (自発)

国際調査報告

International Application No. PCT/US 87/01353		
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC: C 08 F 10/02; C 08 F 4/60		
4. FIELDS SEARCHED		
IPC: C 08 F		
5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
X	DE, A, 3150270 (E.C. ERDOLCHEMIE) 30 June 1983 see claims; page 4, lines 15-19; examples cited in the application	1-17
A	EP, A, 0035242 (SINN, H.) 9 September 1981 see claims cited in the application	1
A	DE, A, 2608863 (BASF) 8 September 1977 see claims cited in the application	1
A	DE, A, 2608933 (BASF) 8 September 1977 see claims cited in the application	1
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" documents: references the patent state of the art where it is not considered to be of particular interest.</p> <p>"X" documents: references the patent state of the art where it is considered to be of particular interest.</p> <p>"A" documents: references the patent state of the art where it is not considered to be of particular interest.</p> <p>"X" documents: references the patent state of the art where it is considered to be of particular interest.</p> <p>"A" documents: references the patent state of the art where it is not considered to be of particular interest.</p> <p>"X" documents: references the patent state of the art where it is considered to be of particular interest.</p>		
<p>13th August 1987</p> <p>14 SEP 1987</p> <p>EUROPEAN PATENT OFFICE</p> <p>Mc VAY & MCL</p>		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 87/01353 (SA 17550)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 20/06/87.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3130270	30/06/83	None	
EP-A- 0035242	09/09/81	DE-A- 3007725 US-A- 4004344	17/09/81 13/09/83
DE-A- 2608853	08/09/77	None	
DE-A- 2608933	08/09/77	None	

For more details about this Annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

第1頁の続き

優先権主張

⑦発明者

②1987年6月4日③米国(US)④054,785

スピード、チャールズ・スタン

リー

アメリカ合衆国77535テキサス州デイトン、タツカー 4